

**DERWENT-ACC-NO:** 1985-156233

**DERWENT-WEEK:** 198526

*COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Desulphurisation of methane fermentation gas in anaerobic conditions - by treating with liq. mixt. of activated sludge and/or culture contg. hydrogen sulphide oxidising bacteria

**PATENT-ASSIGNEE:** HONDA A[HONDI]

**PRIORITY-DATA:** 1983JP-0196660 (October 19, 1983)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60087835 A	May 17, 1985	N/A	006	N/A
JP 87038015 B	August 15, 1987	N/A	000	N/A

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60087835A	N/A	1983JP-0196660	October 19, 1983

**INT-CL (IPC):** B01D053/34, C02F003/12, C02F011/04, C07C009/04

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 60087835A

**BASIC-ABSTRACT:**

Methane fermentation gas (a) is introduced into a gas-liq. catalytic device (10) held under a condition isolated from air. In the device (10), the fermentation gas is treated with the liq. mixt. of activated sludge and/or a culture fluid contg. hydrogen sulphide-oxidising bacteria held under an aerobic condition. On the basis of 1 kg. MLSS in the liq. mixt. of activated sludge, hydrogen sulphide in an amt. of 10g/day or less or the culture fluid in an amt. of 100g/day or less is pref. used for the catalytic reaction.

An appts. comprises one vessel divided into a closed gas-liq. catalytic chamber (10) and an aerator chamber (11) with a partition wall (17). Inlet and outlet openings (19,18) for activated sludge are provided at the lower and upper parts, respectively, of the partition wall.

**USE/ADVANTAGE** - Useful for recovering energy from organic sludge, night soil, garbage, industrial waste matter, kitchen waste etc. Hydrogen sulphide in methane fermentation gas is dissolved in the liq. mixt. of activated sludge, digested by microbes in activated sludge and oxidatively decomposed. This reaction is accelerated by holding the atmosphere isolated from air.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.2/2

**DERWENT-CLASS:** D15 E17 E36 J01

**CPI-CODES:** D04-B11; D05-A03; E10-J02D; E31-F01; J01-E03; N06-D;

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-87835

⑤ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)5月17日
B 01 D 53/34	1 2 6	8014-4D	
C 02 F 11/04		7917-4D	
C 07 C 9/04		8217-4H	
// C 02 F 3/12		7404-4D	
		7917-4D	審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 メタン発酵ガスの活性汚泥による脱硫方法とその脱硫装置

⑮ 特 願 昭58-196660

⑯ 出 願 昭58(1983)10月19日

⑰ 発 明 者 本 多 淳 裕 大阪市城東区森之宮2-1-101-103  
 ⑰ 発 明 者 福 山 丈 二 大阪市天王寺区東上町8-34 大阪市立環境科学研究所内  
 ⑱ 出 願 人 本 多 淳 裕 大阪市城東区森之宮2-1-101-103  
 ⑱ 出 願 人 福 山 丈 二 大阪市天王寺区東上町8-34 大阪市立環境科学研究所内  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

## 明 細 書

発明の名称 メタン発酵ガスの活性汚泥による脱硫方法とその脱硫装置

## 特許請求の範囲

- ① メタン発酵ガスを空気と遮断した状態の気液接触装置に送入し、好氣的に保つた活性汚泥混液または／及び硫化水素酸化細菌を含む培養液と接触させることを特徴とするメタン発酵ガスの活性汚泥による脱硫方法。
- ② 上記接触に際し、活性汚泥混液の浮遊物質 (MLSS) 1gに対しては硫化水素を1日10g以下、また硫化水素酸化細菌培養液では1日100g以下で接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1項の脱硫方法。
- ③ 1つの容器を割壁を設けて2分し、その1つを密閉型気液接触装置となし、他方を曝気装置となし、且つ該割壁の下部と上部に夫々活性汚泥の導入口と排出口とを設けたことを特徴とす

る気液接触用且つ曝気用装置。

## 発明の詳細な説明

近年、有機性の汚泥、し尿、厨芥、産業廃棄物、ごみ等の高含水率の廃棄物やバイオマス資源から、経済的にエネルギーを回収する手段として、メタン発酵や嫌気性消化処理法が注目されている。このメタン発酵ガス中には、通常メタン45～75%、炭酸ガス25～55%を含み、その他に20～4000μg/lの硫化水素を含んでいる。そのメタンガスをエネルギー源として利用する際に、硫化水素は酸化されて、亜硫酸ガスや硫酸ミストになり、ボイラーや燃焼炉を腐食したり、大気汚染源となるので、徹底して除去しなければならない。又メタン発酵ガスをガスホルダーに貯留する場合も、ガスホルダー、ブロワなどを腐食する危険性がある。また、メタン発酵槽内を攪拌する際に、その発生ガスを槽内でバブリングさせる方式が採られるケースが多いが、そのガス中に硫化水

素が多いと、槽内被処理スラリー中に硫化物が多くなつて、メタン発酵を阻害する危険性があるので、その再循環ガスを脱硫しておくことが望まれる。

而してメタン発酵ガスの脱硫には、古くから下水汚泥やし尿の消化ガスを対象に、種々な方法や装置が採用されてきている。それは大別して乾式と湿式とに分けられ、乾式では主として鉄粉、鉄のキリコ、鉄と通気抵抗を減らす粒状物の混合物、活性炭などが使われ、脱硫で硫化鉄になつた脱硫剤は酸化して再使用したり、活性炭を脱着して再使用したりしてきた。そのため、吸収装置は2連以上設けて交互使用し、酸化や脱着のための装置も必要である。鉄による脱硫は70～85%除去が期待される。

湿式脱硫装置は、通常、空気と遮断した状態のスクラパーにメタン発酵ガスを送り、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、塩素水などでスクラッピングすること

によつて行われている。硫化水素は、硫化ソーダやイオウとして固定、除去されることになり、それらの脱硫では80～99%程度除去される。それらの方式は、 $H_2S$ 濃度にもよるが、大量の薬剤を消費することになり、特に苛性ソーダではガス中の炭酸ガスを吸収するので、その消費量は大きい。その他、有機性薬剤で脱硫する方法もある。

この様に従来の方法はいずれの方法を見ても工業的実施に際しては経済的で高効率なものではなく、この種大規模な分野に於いては現実的実施に大きな問題がある。

本発明者は従来この難点解消のために従来から研究を続けて来た。本発明者はまた一方10年以上前から、各種悪臭成分を下水、し尿、有機性工場排水などの処理で生成する活性汚泥を用いて、生物学的に酸化、脱臭する技術の研究と技術開発を行つてきた。

このため本発明者は活性汚泥処理の手段をメタ

ン発酵ガスの脱硫に応用出来ないであろうかとの全く新しい着想に至つた。即ち空気中の硫化水素などの悪臭ガスを、活性汚泥混液中に溶解させ、それを活性汚泥生物によつて酸化させ、酸分解させようとするものである。しかし乍らその技術を酸素の存在しないか、または極めて少ないメタン発酵ガスにそのまま適用することは困難であると考えられるが、更に研究を続けた結果、混液への硫化水素の溶解だけを空気と遮断した状態で行い、効率よく硫化水素を除去する条件を検討し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、メタン発酵ガスと遮断した状態の気液接触装置に送入し、好氣的に保つた活性汚泥混液または/及び硫化水素酸化細菌を含む培養液と接触させることを特徴とするメタン発酵ガスの活性汚泥による脱硫方法及び1つの容器を割壁を設けて2分し、その1つを密閉型気液接触装置となし、他方を曝気装置となし、且つ該割壁の下

部と上部に夫々活性汚泥の導入口と排出口とを設けたことを特徴とする気液接触用且つ曝気用装置に係るものである。

本発明法を図面を用いて下記に説明する。

第1図は本発明法の一実施態様のフローシートであり、同図中(1)はメタン発酵槽、(2)は空気を遮断した接触装置、(3)は曝気装置、(4)はガスホルダーを示す。メタン発酵槽(1)で発生した $H_2S$ を含むメタンガスはパイプ(5)及びブロウ(6)を介して接触装置(2)の下部に導入され、接触装置(2)内を上昇する。一方該接触装置(2)には曝気槽装置(3)で十分に曝気された活性汚泥または硫化水素酸化細菌を含む混液がポンプ(7)により導入され、こゝで硫化水素を含むメタンガスと向流的に接触し、硫化水素を分解除去する。硫化水素が分解除去されたメタンガスはパイプ(8)を運つてガスホルダー(4)に移送される。尚曝気装置(3)ではパイプ(9)により空気が導入されている。また接触装置(2)の下部からは混

液が排出される。この際の排出される混液は曝気槽(3)にもどして循環利用する場合と、そのまま系外に排除する場合とがある。

下水処理施設、し尿処理施設、有機性工場廃水処理施設などで、活性汚泥法を採用してその余剰汚泥などをメタン発酵しているような場合は、その活性汚泥処理施設の最終沈殿槽から引き出した汚泥をいつたん曝気槽(3)に入れ、混液中に溶存酸素が含まれるまで曝気して、気液接触装置(2)に送入し、そこから排出された混液は一部または大半を曝気槽(3)にもどすか、全部をもとの処理施設の曝気槽にもどす(系外排除)ことができる。その施設に汚泥の再曝気槽がある場合は、曝気槽(3)の代わりにその再曝気槽を使うこともできる。

汚泥、厨芥、ごみ破砕物などを独立してメタン発酵したり、厩糞物理立地からの発生ガスを集めて利用しようとする場合は、近くの活性汚泥処理施設から、余剰活性汚泥を選んできて、曝気槽(3)

に入れ、接触装置(2)からの排出混液も曝気槽(3)にもどして循環使用することになる。活性汚泥を入手しにくい場合は、窒素、リン酸、マグネシウム、鉄などの栄養塩を含む培養液または、メタン発酵の消化脱離液を曝気槽(3)に入れ、接触装置(2)に送って循環使用していると、やがて自然に硫化水素酸化細菌が増殖してきて、脱硫できるようになる。別に培養した硫化水素酸化細菌をその培養液に添加して使用することでもできる。

また本発明法実施に際しては、接触装置(2)と曝気槽(3)とを一体とした装置を使用することも出来る。この装置は本発明者が新しく開発した装置でありその基本構造は1つの大型タンクを隔壁で二つに区分し、一方を接触装置として他方を曝気槽として使用し、曝気槽の空気が接触装置に入り込まない様にし、且つ曝気槽の曝気された活性汚泥だけが接触装置に導入されしかもガスとの接触後は曝気槽にもどるような構造にするものである。そ

の一例を第2図に示す。第2図中00は接触部、01は曝気部、02はメタン発酵ガス導入パイプであり、該ガスはその先端02より接触部00中を上昇する。また曝気部01には空気導入パイプ04が挿入され、下端05より空気が導入される。接触部00及び曝気部01には活性汚泥混液03が導入されている。曝気部01で曝気された活性汚泥混液は隔壁07の上部に設けられた導入口08より接触部00に導入されこゝで接触された後同じ隔壁07の下部に設けられた排出口09より再び曝気部01に返送される。接触部00で活性汚泥と接触したガスはガス排出管06より排出される。

また本発明に於いては、空気接触装置(2)は曝気槽(3)と同じように活性汚泥混液または硫化水素酸化細菌培養液を消したタンクの底部から、メタン発酵ガスを気泡状で圧入する方式を採つてもよい。混液を密閉状態のスクラパーに散布し下部から排出できるようにした上で、底部からメタン発

酵ガスを上向き流で送つて、接触させるようにしてもよい。その接触装置には、空気が混入しないように、特に留意する必要がある。

下水、し尿、有機性工場廃水などには、通常わずかな硫化物が含まれていて、それらを処理する活性汚泥曝気槽内の混液中には多少の硫化水素酸化細菌が棲息している。その細菌群は、混液中に溶存酸素が検出される以上の好気的条件下に保たなければ、生育が阻害されることになる。曝気槽(3)は活性汚泥処理の曝気槽と同様のものであるが、そこで溶存酸素を充分溶解させ、酸化還元電位を高めた混液を気液接触装置(2)に送つてメタン発酵ガスと接触させると、ガス中の $H_2S$ は炭酸ガスと共に、その混液に溶け込むと同時に、溶存酸素は一部 $H_2S$ の溶解と酸化で消費され、酸化還元電位の低い混液となつて排出されることになる。

メタン発酵ガス中の $H_2S$ は接触によつて混液中に溶解して除去され、その装置からは $H_2S$ をほと

んど含まないガスが排出される。曝気槽のような散気方式では、水深1mの深さから気泡にして接触させ、気泡の上昇に要する時間が数秒でも充分に除去される。混液の接触装置での滞留時間は短かい程無難であり、溶存酸素が消費するまでに（通常5分以内）排出すればよい。その $H_2S$ は混液中に溶解し、一部酸化された形で曝気槽(3)にもどされるか、本処理の活性汚泥曝気槽にもどされるが、そこで、さらに酸化分解して亜硫酸イオンから硫酸イオンにまで変化する。接触装置と曝気槽とを循環して反覆使用していると、混液中に硫酸イオンが蓄積し、 $pH$ が酸性側に傾く危険性があるがメタン発酵ガス中に炭酸ガスが多くて、それも一部溶解し、強い緩衝能を示すために、長期間循環しても、 $pH$ 5以下になりにくい。\*そのため通常は循環接触でも硫化水素の酸化分解能力は低下しないが、時々、 $pH$ をチェックし、 $pH$ 5以下になれば混液を入れかえるようにすることが望

ましい。また、硫酸イオンが混液中に濃厚になつてきた場合（数千 $\mu g/l$ ）、やはり分解能力が低下するので、活性汚泥をたえず補給し、一部を排出するようにしているとそのような危険性はない。

し尿のように、 $H_2S$ の多い汚水を処理して生成した活性汚泥は、その脱硫に直ちに使用できるが、一般の活性汚泥でも前記のように硫化水素酸化細菌の培養液を使う場合でも、その装置での条件に適合し硫化水素酸化細菌が増殖し優勢を占めるまでに、数日間を要することが多い。そのため新しい汚泥や培養液を使う場合、接触装置と曝気槽の間を循環して、数日間馴致することが必要である。

通常の活性汚泥を2日間馴致後、メタン発酵ガスと散気方式で接触させていると、ガス中の $H_2S$ は著しく除去されるようになる。その除去の程度は、ガス中の $H_2S$ 濃度、供給する混液の量、混液の濃度などによつて変化することが明らかであり、汚泥混液の浮遊物質（ $MLSS$ ）または、混液浮遊

可燃性物質（ $MLVSS$ ）の1kgに対して1日に供給する $H_2S$ 量をもつとも重要である。その $H_2S$ 負荷を変えて前記のような方式で $H_2S$ の除去効果を調べると表1の通りである。メタン発酵ガス中の $H_2S$ 除去の必要程度はその精製ガスの用途やガス中 $H_2S$ 濃度などによつて異なるが最低80%の除去は必要とみられる。その効率を期待しようとすると、混液浮遊物質1kg当り、1日に $H_2S$ 10g以下の負荷に保たねばならないとみられる。その負荷が2.5g/ $MLSS$ -kg/日以下では、 $H_2S$ は99%以上除去することができる。それを硫化水素酸化細菌培養液で行うと、その培養液の浮遊物質1kg当り $H_2S$ は、活性汚泥の場合の約10倍の負荷を与えることができる。

表1 硫化水素の負荷量と除去効率との関係

送気速度250 ml/分、 $MLSS$  3450mg/l

$H_2S$ 入口 ガス濃度 ( $\mu g/l$ )	実験時間 (hr)	$H_2S$ 負荷値 ( $mg/g$ - $MLSS$ /日)	$H_2S$ 出口 ガス濃度 ( $\mu g/l$ )	除去率 (%)
50.7	48	1.6	N.D.	>99.5
88.6	24	2.8	1.0	98.9
232	24	7.3	27.5	88.2
487	28	15.4	174	64.3

\*この値は各負荷条件での実験終了時の濃度である。

## 実施例1

下水汚泥のメタン発酵ガス（メタン50%、炭酸ガス40%、窒素10%、 $H_2S$ 100 $\mu g/l$ ）が1日約1000Nm<sup>3</sup>発生するメタン発酵装置において、下水処理施設で生成する活性汚泥を用いてそのガスの脱硫を行つた。そのための気液接触は散気方式で行い、容積約4m<sup>3</sup>の水深1.5mの密閉型の気液接触タンクを設け、それに毎時約40m<sup>3</sup>

のガスをロータリーブロワで圧送し、活性汚泥混液中に散気させた。その活性汚泥は、下水処理施設の最終沈殿槽から毎時120 $m^3$ ずつ引き抜いて容積40 $m^3$ の曝気槽に送入しそこでも散気方式で充分曝気したものであり、その混液浮遊物質濃度は8000 $mg/l$ であつた。その混液をポンプで毎分2 $m^3$ ずつ、接触タンク上部に送入し、その下部から排出して、排出の $\frac{1}{10}$ はもとの施設の曝気槽にもどし、残りは、本脱硫装置の曝気槽にもどした。それによつてメタン発酵ガス中の $H_2S$ は約10 $μg/l$ となり、除去率約90%の脱硫が行えた。その場合のMLSS 1 $kg$ 当りの $H_2S$ の負荷は約6.6 $g/day$ であつた。

#### 実施例2

魚肉加工の濃厚醗液のメタン発酵ガス(メタン60%、炭酸ガス35%、窒素4%、 $H_2S$  1000 $μg/l$ )が1日約200 $Nm^3$ 発生するメタン発酵装置において、近くの排水処理施設からタンクロ

ーリーで運んできた活性汚泥をできるだけ循環使用してそのガスの脱硫を行つた。気液接触装置は、容積約2 $m^3$ 、水深1.5 $m$ の密閉型の散気方式のタンクを用い、それに毎時8.3 $Nm^3$ のメタン発酵ガスをロータリーブロワで圧送し、散気させた。活性汚泥は充分に曝気した容積約20 $m^3$ の曝気槽に受け入れ、1ヶ月ごとに半量ずつ古い汚泥を引き抜いて、新しい汚泥に入れかえた。その混液浮遊物質濃度は約6000 $mg/l$ であつた。その混液を毎分5 $m^3$ ずつ接触タンクの上部に送入し、下部から同量引き出して、曝気槽に循環した。それによつて処理ガス中の $H_2S$ は約50 $μg/l$ となり、95%前後の $H_2S$ 除去率を達成できた。その場合のMLSS/ $kg$ 当りの $H_2S$ の負荷は約7.0 $g/day$ であつた。循環使用中の混液の $pH$ は5.2~6.8を維持していた。

図面の簡単な説明

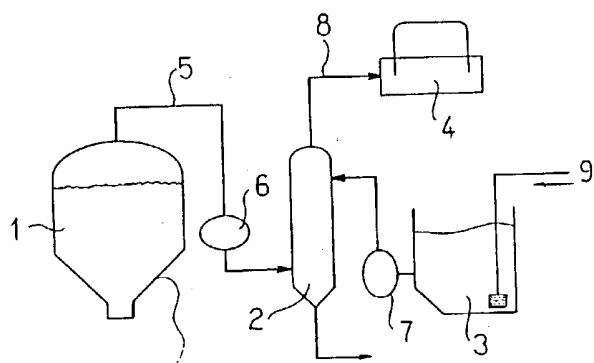
第1図は本発明法の一実施態様を示すフローシ

ートであり、第2図は本発明法実施に際し使用する気液接触及び曝気用装置を示す。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

第 1 図



第 2 図

